



FR 99/2238

ESU

REC'D	01 OCT 1999
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

#7

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le - 2 AOUT 1999

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

22 SEP 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 11786 -

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

22.09.98

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention demande divisionnaire
 certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen



Établissement du rapport de recherche

différé immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance oui non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

MATERIAU A RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT THERMIQUE AMELIOREE ET SON
PROCEDE DE FABRICATION.

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

BREVATOME
25 rue de Ponthieu
75008 PARIS
422-5/S002

n°du pouvoir permanent références du correspondant téléphone
07068 du B 13019.3/EE 01 53 83 94 00
12.04.98 YD 69

certificat d'utilité n°

date

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique,
Technique et Industriel

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

31, 33 rue de la Fédération 75015 PARIS

France

Pays

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTIÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIMENSIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Sté Team

B 13019.3/EE

M. DES TERMES (422-5/S002)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Sté Team

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 117 86

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08 B 13019-3/EE
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

TITRE DE L'INVENTION :

MATERIAU A RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT THERMIQUE AMELIOREE
ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

M. DES TERMES
c/o BREVATOME
25 rue de Ponthieu
75008 PARIS

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Patrick HOURQUEBIE	9 Les Magnolias 37320 ESVRES sur INDRE
Didier MARSACQ	13 Place des Tilleuls 37260 ARTANNES
Philippe MAZABRAUD	24 rue de Metz 37000 TOURS
	FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS LE 22 SEPTEMBRE 1998


M. DES TERMES
(422-515002)

MATERIAU A RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT
THERMIQUE AMELIOREE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

DESCRIPTION

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention se rapporte à un matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, à un procédé de fabrication de ce matériau, et à l'utilisation de ce matériau dans la fabrication de câbles haute et très haute tension.

Le matériau selon l'invention est un matériau isolant qui présente des caractéristiques de résistance au vieillissement thermique, en particulier de résistance au vieillissement thermique par oxydation, améliorées.

Ce matériau aux caractéristiques de vieillissement thermique améliorées peut être utilisé dans tout dispositif nécessitant une isolation électrique et notamment pour les câbles très haute tension, même à des températures élevées.

Art antérieur

Les matériaux utilisés pour fabriquer des câbles ou des dispositifs d'isolation électrique sont en souvent à base de polymères organiques isolants, tels que des polyoléfines.

La fabrication de matériaux à résistance au vieillissement thermique, en particulier à résistance au vieillissement thermique par oxydation, améliorée implique l'addition d'antioxydants.

Généralement, les antioxydants utilisés pour stabiliser les polyoléfines sont des molécules de masse

moléculaire assez faible, qui ont tendance à migrer vers l'extérieur du polymère.

Les matériaux ainsi fabriqués ne résistent pas bien au vieillissement, en particulier au 5 vieillissement thermique par oxydation.

Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour but de fournir un matériau ayant une très grande stabilité 10 thermique dans le temps, notamment à l'oxydation.

Le matériau de l'invention est un matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, comprenant un polymère conducteur, de préférence de 10 à 5000 ppm de polymère conducteur, dispersé dans un 15 polymère isolant et présentant des hétérogénéités de taille inférieure ou égale à 0,1 µm, observée en microscopie électronique.

Les matériaux de l'invention contiennent des taux très faibles de polymère conducteur, appelé aussi ci- 20 après polymère conjugué, typiquement de 10 à 5000 ppm, dans l'état dopé ou dédopé.

De façon avantageuse, le polymère isolant peut être choisi parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou 25 cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

30 Par exemple, le polymère isolant peut être choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-

propylène-diène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

Le polymère isolant peut être également un polymère thermodurcissable choisi alors parmi les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

De façon avantageuse, le polymère conducteur présente un point de fusion ou de ramollissement compatible avec sa mise en oeuvre avec le polymère isolant retenu. En outre, la pureté de ce polymère conducteur devra être maximale car sinon les impuretés peuvent avoir une influence sur les caractéristiques de tenue en tension obtenue avec les matériaux de l'invention. Il devra être soluble dans les solvants organiques dans son état dopé (oxydé) ou préférentiellement dans son état dédopé (réduit).

Selon l'invention, le polymère conducteur peut être une charge de type organique possédant un système d'électrons π , délocalisé sur au moins 7 atomes, sur la chaîne principale du polymère ou les ramifications de celle-ci. Ce polymère conducteur peut être soit un polymère conducteur simple, soit un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant, soit un copolymère contenant un ou des systèmes conjugués, ou toute molécule organique suffisamment délocalisée ou présentant une conductivité suffisante d'au moins environ $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

De telles molécules peuvent être par exemple des polypeptides ou la vitamine A. Lorsqu'il s'agit de polymères, celui-ci est choisi de façon avantageuse dans le groupe comprenant le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le

polyacétylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

Les matériaux de l'invention sont obtenus par un mélange homogène d'un polymère conjugué et d'un polyoléfine conduisant à une homogénéité à une échelle inférieure à 0,1 µm. En effet, la réalisation de tels matériaux par mélange direct des poudres ou granulés ne permet pas d'obtenir l'amélioration des propriétés de vieillissement pour des taux de polymère conjugué de l'ordre de quelques 1000 ppm.

Aussi, l'invention fournit également un procédé de fabrication de matériaux à résistance au vieillissement, en particulier au vieillissement thermique par oxydation, améliorée, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- dissoudre au moins un polymère conducteur dans un solvant organique, de façon à former une solution d'imprégnation,
- imprégner des granulés constitués d'un polymère isolant ou d'un mélange de polymères isolants avec ladite solution d'imprégnation,
- évaporer le solvant de façon à obtenir des granulés de polymère isolant recouverts d'un polymère conducteur,
- sécher lesdits granulés,
- extruder ou mélanger à chaud lesdits granulés pour former un mélange homogène.

Le procédé de l'invention permet de disperser le polymère conjugué dans le polymère isolant à une échelle quasi-moléculaire.

La réalisation des mélanges passe par une première phase d'imprégnation des granulés de polymère isolant par une solution contenant le polymère conjugué. L'utilisation de ce procédé permet d'obtenir un très bon mélange présentant l'homogénéité requise, mais n'est en aucun cas une limitation de l'invention. Tout autre procédé permettant d'obtenir des mélanges homogènes à une échelle inférieure à 0,1 micron peut convenir.

Après évaporation du solvant, les granulés de polymère isolant sont recouverts par la charge organique. Les granulés sont ensuite séchés en étuve et mis en oeuvre par extrusion. Le jonc obtenu est granulé. Les granulés obtenus peuvent alors se mettre en oeuvre par toutes les techniques de mise en forme classiques utilisables pour le polymère isolant tel qu'un moulage, un calandrage, une injection, une extrusion, etc...

Les caractéristiques structurales du polymère conjugué tels que sa longueur de conjugaison, sa masse molaire moyenne, son taux de défaut dans la chaîne ont, même à des taux très faibles, une influence sur les stabilisations thermiques obtenues avec des matériaux de l'invention. Ces caractéristiques pourront être contrôlées par les conditions de synthèse du polymère conjugué.

Selon le procédé de l'invention, le polymère conducteur peut représenter de 10 à 5000 ppm du polymère isolant.

Selon l'invention, le polymère isolant et/ou le polymère conducteur peut, peuvent, être celui, ceux, cité(s) précédemment.

Le matériau de l'invention montre une très bonne résistance au vieillissement thermique, notamment à l'oxydation, comme le montrent les exemples illustratifs et non limitatifs ci-dessous, et les 5 courbes des figures 1 et 2 en annexe.

Ce matériau, obtenu par exemple par le procédé précité, peut être utilisé dans la fabrication de câbles haute et/ou très haute tension.

Plus précisément, il est possible de remplacer le 10 polyéthylène réticulable chimiquement (PRC) actuellement utilisé dans les câbles très haute tension par le matériau obtenu par le procédé selon 15 l'invention.

15 Description des figures

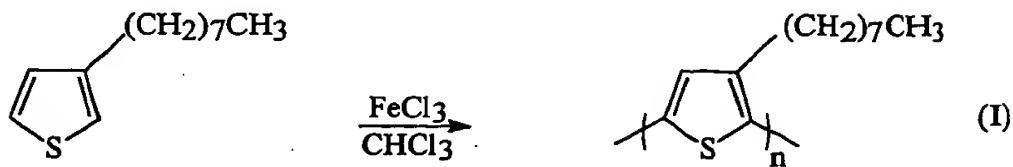
La figure 1 est un graphique montrant l'évolution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} (acides et cétones) en fonction de la durée de thermo-oxydation pour un polyéthylène vierge et pour le même polyéthylène 20 stabilisé comme décrit dans l'exemple 1 (PBT FeCl_3) et dans l'exemple 2 (PBT Magnésium) suivants.

La figure 2 est un graphique montrant l'évolution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} (acides et cétones) en fonction de la durée de thermo-oxydation pour un 25 polyéthylène vierge et pour un polyéthylène stabilisé comme décrit dans l'exemple 3 suivant.

Exemple 1

Du poly(octyl-3 thiophène) (POT) a été synthétisé 30 par oxydation au chlorure ferrique dans le chloroforme suivant une méthode décrite dans R. SUGIMOTO, S. TAKEDA, H.B. GU, K. YOSHINO, Chemistry Express, vol. 1,

n°11, pp. 635-638 (1986). L'équation (I) chimique suivante résume cette synthèse :



5

Les paramètres affectant les propriétés de stabilisation thermique sont ici le rapport oxydant sur monomère, le solvant et la température de polymérisation.

400 mg du polymère précité sont dissous dans 200 ml de tétrahydrofurane (THF) de manière à obtenir la solution d'imprégnation. On rajoute alors 200 g de granulés de polyéthylène basse densité. Le solvant est évaporé à 50°C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Un film de polymère conjugué est alors déposé sur les granulés. Ces granulés sont séchés sous vide, à température ambiante pendant 24 h. Les granulés sont ensuite extrudés. Une bande de mélange est obtenue par une filière plate de largeur 50 mm.

Le matériau se présente alors sous la forme d'une bande translucide de couleur rouge brique contenant 2000 ppm de POT.

Une analyse en microscopie électronique à balayage ne permet pas de déceler d'hétérogénéités à l'échelle de 0,1 µm dans le matériau fabriqué dans cet exemple.

A titre de comparaison, le même matériau réalisé en mélangeant directement la poudre de polymère conducteur et la poudre de polymère isolant avant l'extrusion conduit à un matériau présentant des hétérogénéités de taille de l'ordre de 0,2 micron.

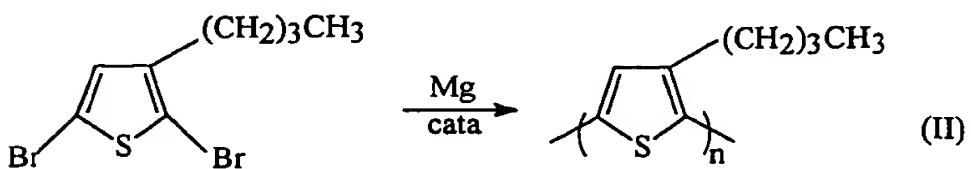
Des mesures de la vitesse d'oxydation lors d'un vieillissement à 80°C du matériau fabriqué dans cet exemple ont été réalisées en même temps que des mesures de la vitesse d'oxydation lors d'un vieillissement à 5 80°C d'un polyéthylène vierge. Le vieillissement a été réalisé dans une étuve.

La figure 1 est un graphique réalisé à partir de ces mesures montrant l'évolution de l'absorbance à 10 1715 cm⁻¹ (acides et cétones) en fonction de la durée en heures de thermo-oxydation pour un polyéthylène vierge (courbe référencée 1) et le même polyéthylène stabilisé comme décrit dans cet exemple 1 (courbe référencée 3).

On note d'après ces résultats, par rapport au polyéthylène vierge, une diminution de la vitesse 15 d'oxydation lors d'un vieillissement à 80°C pour le matériau selon l'invention. On montre ainsi que la présence du polymère conjugué permet de stabiliser le matériau.

20 **Exemple 2**

Du poly(butyl-3 thiophène) (PBT) a été synthétisé suivant une méthode générale décrite dans O. INGANÄS, W.R. SALANECK, J.E. ÖSTERHOLM, J. LAAKSO, Synthetic Metals, 22, pp. 395-406 (1988) en remplaçant l'iode par 25 du brome. L'équation (II) chimique suivante résume cette synthèse :



Le contrôle des conditions de synthèse permet de faire varier les caractéristiques du matériau et les propriétés finales du mélange. Par exemple la masse moléculaire va dépendre des conditions de synthèse et 5 modifier les propriétés de solubilité du polymère conjugué dans la matrice dans laquelle il est introduit.

Le polymère obtenu est mis en oeuvre comme dans l'exemple 1. Une bande translucide de couleur orangée, 10 contenant 2000 ppm de PBT est obtenue.

Une analyse en microscopie électronique à balayage ne permet pas de déceler d'hétérogénéités à l'échelle de 0,1 µm dans le matériau fabriqué dans cet exemple.

Des mesures de la vitesse d'oxydation lors d'un 15 vieillissement à 80°C du matériau fabriqué dans cet exemple ont été réalisées. Les résultats de ces mesures ont permis de construire la courbe 5 sur la figure 1 précédemment citée.

On note d'après ces résultats, par rapport au 20 polyéthylène vierge, une diminution du taux d'oxydation en fonction du temps lors d'un vieillissement à 80°C pour le matériau selon l'invention. On montre ainsi que la présence du polymère conjugué permet de stabiliser le matériau. Cette stabilisation est du même ordre que 25 celle obtenue avec le polymère du premier exemple (courbe référencée 3 sur la figure 1).

Les exemples 1 et 2 montrent donc que les polymères conjugués dérivés du thiophène selon la 30 présente invention permettent de retarder fortement l'oxydation du polyéthylène. En effet, le matériau non stabilisé commence à se dégrader après 1000 heures d'étuvage à 80°C, alors qu'après 6000 heures les

matériaux de l'invention ne sont toujours pas dégradés à cette même température.

Exemple 3

5 Un mélange à base de polyaniline (Pani) et de polyéthylène basse densité est réalisé. Une poudre de polyaniline dopée par l'acide dodécylbenzènesulfonique dont la réalisation est par exemple décrite dans Y. CAO, P. SMITH, A.J. HEEGER, *Synthetic Metals*, 48, pp. 10 91-97 (1992) est utilisée. Cette poudre est mise en solution dans le xylène. Cette solution est utilisée pour imprégner les granulés suivant le procédé de l'invention, comme dans l'exemple 1.

15 Les granulés obtenus sont extrudés comme dans l'exemple 1. Une bande translucide verte contenant 500 ppm de Pani est alors obtenue.

Une analyse en microscopie électronique à balayage ne permet pas de déceler d'hétérogénéités à l'échelle de 0,1 µm dans le matériau fabriqué dans cet exemple.

20 Des mesures de l'évolution de l'absorbance à 1715 cm⁻¹ (acides et cétones) en fonction de la durée en heure de thermo-oxydation (T=90°C, épaisseur 500 µm) pour un polyéthylène vierge et un polyéthylène stabilisé comme dans cet exemple 3 ont été réalisées. 25 La figure 2 en annexe est un graphique réalisé à partir de ces mesures.

La stabilisation des propriétés obtenue est là aussi très importante, pour un vieillissement plus sévère, puisque l'oxydation du matériau de la présente invention (courbe référencée 7) ne se produit qu'à partir de 600 heures de vieillissement à 90°C alors que l'oxydation du polyéthylène vierge débute à partir de 50 heures (courbe référencée 9).

Exemple 4 : Fabrication d'un câble haute tension

Le câble fabriqué comprend une âme conductrice (noyau), recouverte successivement d'un écran semi-conducteur interne, d'un matériau de l'invention tel que ceux des exemples 1 à 3, d'un écran semi-conducteur externe et d'une gaine de protection. Ce câble présente une meilleure résistance au vieillissement à l'oxydation thermique, même à des températures de 90°C.

10

L'utilisation d'un polymère conjugué dans des mélanges homogènes à une échelle inférieure ou égale à 0,1 μm , qui fait l'objet de la présente invention, est une solution qui permet d'augmenter de manière 15 surprenante les performances au niveau de la durée de vie du matériau soumis à une contrainte thermique.

REVENDICATIONS

1. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée, comprenant un polymère conducteur dispersé dans un polymère isolant et pouvant présenter des hétérogénéités de taille inférieure ou égale à 0,1 µm, observée en microscopie électronique à balayage.

10 2. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 comprenant de 10 à 5000 ppm de polymère conducteur dispersé dans le polymère isolant.

15 3. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou 20 cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

25 4. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, 30 le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-propylène-diène monomère, le polyvinylidène fluoré,

l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

5. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermodurcissables telles que les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

10

6. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère conducteur présente une conductivité d'au moins environ $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

15

7. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère conducteur est un polymère conducteur simple, un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant ou un copolymère contenant au moins un système conjugué.

8. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère conducteur est choisi parmi le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le polyacétylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

30 9. Procédé de fabrication de matériaux à résistance au vieillissement thermique améliorée caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- dissoudre au moins un polymère conducteur dans un solvant organique, de façon à former une solution d'imprégnation,
- imprégner des granulés constitués d'un polymère isolant ou d'un mélange de polymères isolants avec ladite solution d'imprégnation,
- évaporer le solvant de façon à obtenir des granulés de polymère isolant recouverts d'un polymère conducteur,
- sécher lesdits granulés,
- extruder ou mélanger à chaud lesdits granulés pour former un mélange homogène.

10. Procédé de fabrication selon la revendication
15 9, caractérisé en ce que le polymère conducteur
représente 10 à 5000 ppm du polymère isolant.

11. Procédé de fabrication selon la revendication
9, caractérisé en ce que l'imprégnation des granulés
20 s'effectue par trempage de ceux-ci dans la solution
d'imprégnation.

12. Procédé de fabrication selon la revendication
9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi
25 parmi les résines thermoplastiques telles que les
résines acryliques, styréniques, vinyliques ou
cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères
fluorés, les polyéthers, les polyimides, les
polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs
30 copolymères ou des mélanges entre homopolymères et
copolymères.

13. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-propylènediène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

10 14. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermodurcissables telles que les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

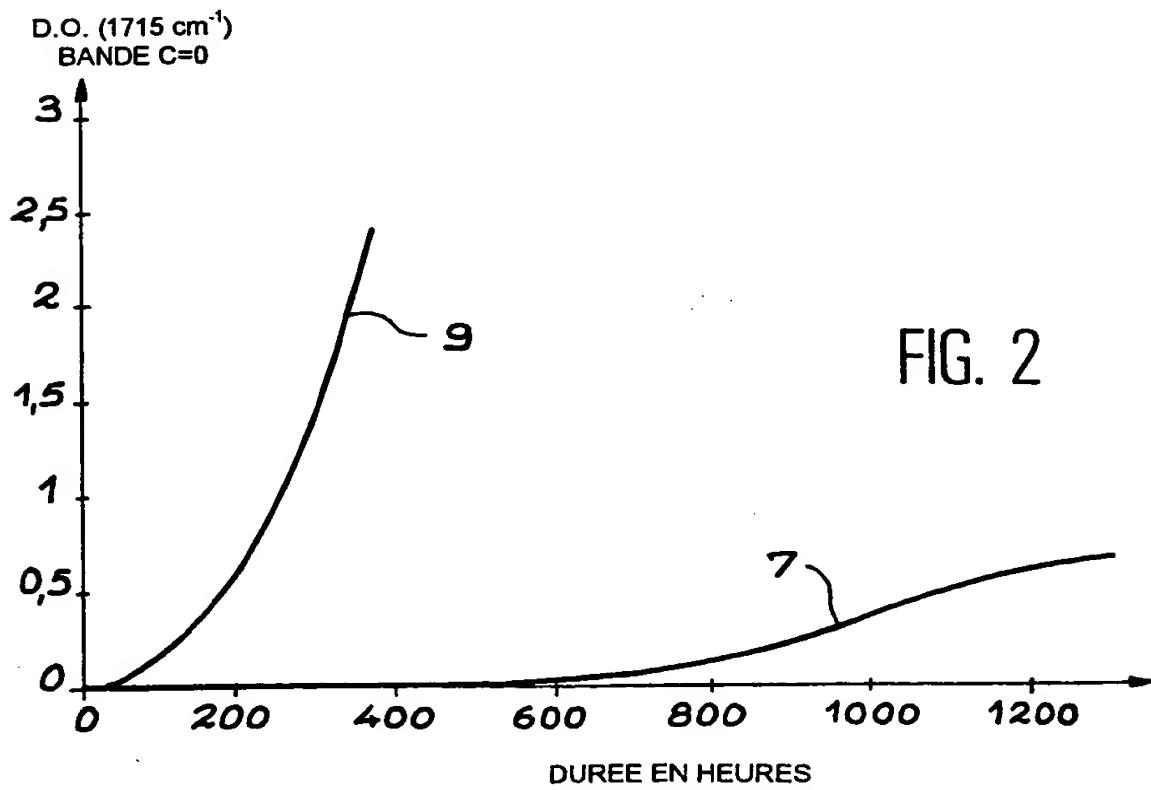
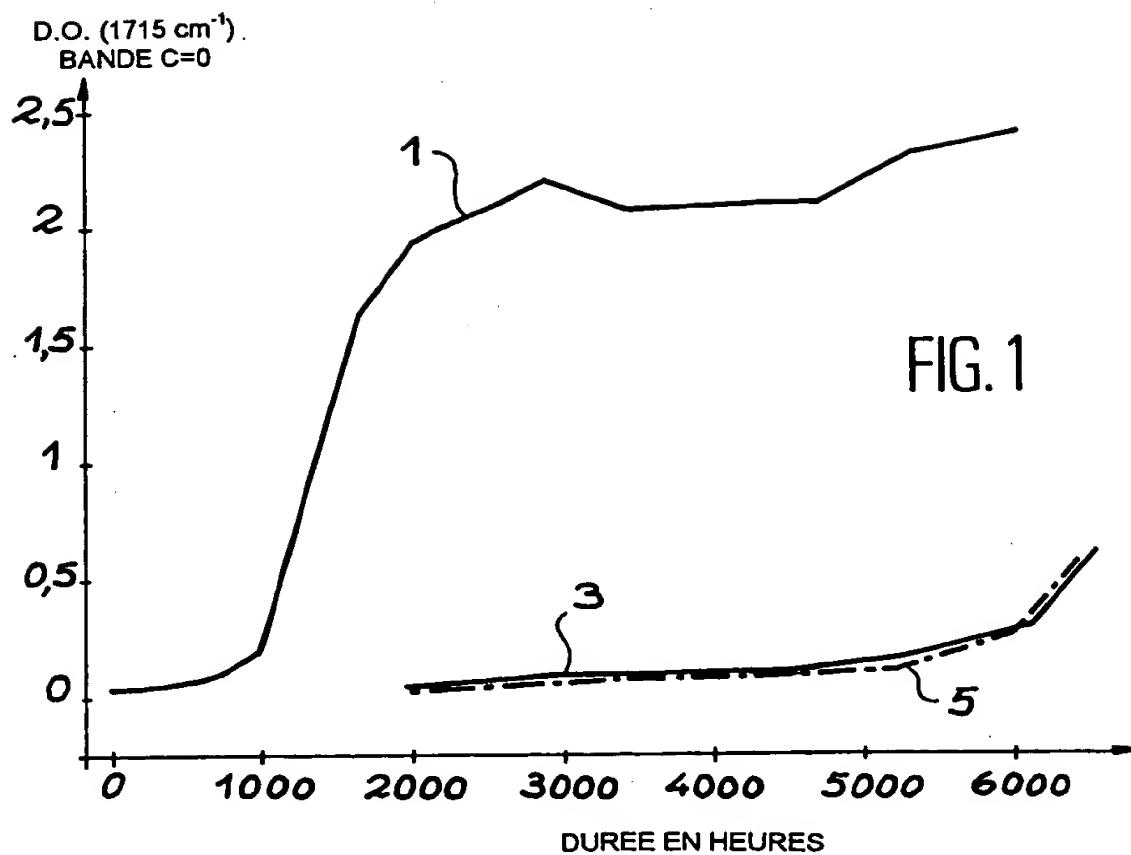
15 15. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère conducteur présente une conductivité d'au moins environ $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

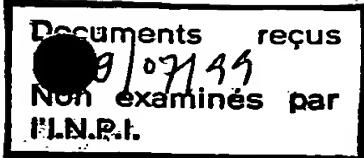
20 16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère conducteur est un polymère conducteur simple, un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant ou un copolymère contenant au moins un système conjugué.

25 17. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère conducteur est choisi parmi le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le polyacétylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

30 18. Utilisation du matériau à résistance thermique à l'oxydation obtenu par le procédé selon l'une

quelconque des revendications 9 à 17 dans la fabrication de câbles à haute et/ou à très haute tension.





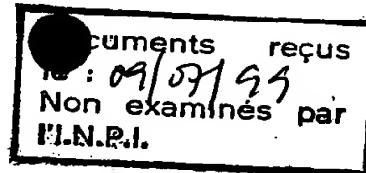
REVENDICATIONS

1. Matériau isolant à résistance au vieillissement thermique améliorée, comprenant un polymère conducteur dispersé dans un polymère isolant et présentant des hétérogénéités de taille inférieure ou égale à 0,1 µm, observée en microscopie électronique à balayage.

2. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 comprenant de 10 à 5000 ppm de polymère conducteur dispersé dans le polymère isolant.

3. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

4. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-propylène-diène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.



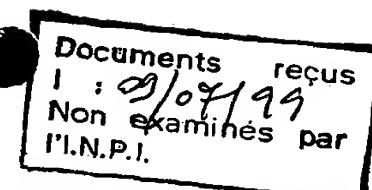
5. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi 5 parmi les résines thermodurcissables telles que les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

10 6. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère conducteur présente une conductivité d'au moins environ $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

15 7. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère conducteur est un polymère conducteur simple, un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant ou un copolymère 20 contenant au moins un système conjugué.

25 8. Matériau à résistance au vieillissement thermique améliorée selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère conducteur est choisi parmi le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le polyacrylène, le polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

30 9. Procédé de fabrication de matériaux isolant à résistance au vieillissement thermique améliorée tel que défini dans la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :



- dissoudre au moins un polymère conducteur dans un solvant organique, de façon à former une solution d'imprégnation,
- 5 - imprégner des granulés constitués d'un polymère isolant ou d'un mélange de polymères isolants avec ladite solution d'imprégnation,
- évaporer le solvant de façon à obtenir des granulés de polymère isolant recouverts d'un polymère conducteur,
- 10 - sécher lesdits granulés,
- extruder ou mélanger à chaud lesdits granulés pour former un mélange homogène.

10. Procédé de fabrication selon la revendication
 15 9, caractérisé en ce que le polymère conducteur représente 10 à 5000 ppm du polymère isolant.

11. Procédé de fabrication selon la revendication
 9, caractérisé en ce que l'imprégnation des granulés
 20 s'effectue par trempage de ceux-ci dans la solution d'imprégnation.

12. Procédé de fabrication selon la revendication
 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi
 25 parmi les résines thermoplastiques telles que les résines acryliques, styréniques, vinyliques ou cellulosiques ou parmi les polyoléfines, les polymères fluorés, les polyéthers, les polyimides, les polycarbonates, les polyuréthanes, les silicones, leurs
 30 copolymères ou des mélanges entre homopolymères et copolymères.

Documents reçus
le : 09/07/93
Non examinés par
l'I.N.P.I.

15

13. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi le polyéthylène, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polypropylène, l'éthylène-propylènediène monomère, le polyvinylidène fluoré, l'éthylène butacrylate ou les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, pris seuls ou en mélange.

10 14. Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère isolant est choisi parmi les résines thermodurcissables telles que les polyesters, les résines époxydes ou les résines phénoliques.

15

15. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère conducteur présente une conductivité d'au moins environ $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$.

20 16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère conducteur est un polymère conducteur simple, un polymère conducteur greffé sur un polymère isolant ou un copolymère contenant au moins un système conjugué.

25

17. Procédé de fabrication selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère conducteur est choisi parmi le polythiophène, les polyalkylthiophènes, la polyaniline, le polypyrrole, le polyacétylène, le 30 polyparaphénylène, leurs dérivés ou leurs mélanges.

18. Utilisation du matériau isolant à résistance thermique améliorée obtenu par le procédé selon l'une

Documents reçus
le : 21/07/99
Non examinés par
I.N.P.I.

16

quelconque des revendications 9 à 17 dans la fabrication de câbles à haute et/ou à très haute tension.